

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. F. MUTTELET.

- 1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES IMINO-AMINES (AMIDINES). — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MATIÈRES COLORANTES AZOIQUES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 avril 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX, {
PELLAT, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. F. MUTTELET.

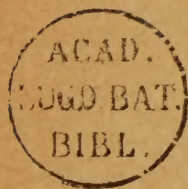
1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES IMINO-AMINES (AMIDINES). — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 avril 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DUCLAUX, }
PELLAT, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MES CHERS PARENTS.

Hommage d'amour et de reconnaissance,

FERNAND MUTTELET.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR

QUELQUES IMINO-AMINES

(AMIDINES).

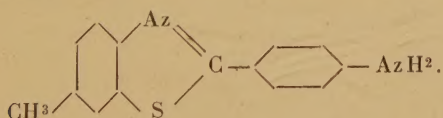
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MATIÈRES COLORANTES
AZOÏQUES.

INTRODUCTION.

Parmi le grand nombre des matières colorantes artificielles préparées à l'aide des carbures aromatiques plus ou moins modifiés, il en est qui teignent le *coton non mordancé*; on leur donne le nom de *matières colorantes substantives*.

Les premiers colorants substantifs furent des composés tétrazoïques de la benzidine et de ses homologues. On en conclut alors que la propriété d'être substantifs, pour les colorants azoïques, était corrélative de la présence de deux groupes ($-\text{Az} = \text{Az}-$).

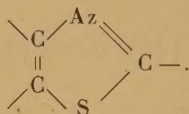
Mais bientôt on trouva certains groupements moléculaires, conduisant à des couleurs substantives, qui ne contiennent qu'un seul groupe ($-\text{Az} = \text{Az}-$). Ce sont les colorants du groupe de la déhydrothiotoluidine



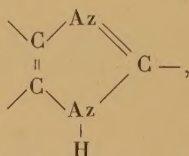
M.

I

Dans ce composé existe le groupement à cinq membres

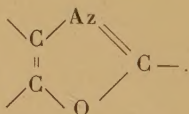


MM. Eug. Lellmann et Rich. Hailer (*Berichte*, p. 2758; 1893) crurent pouvoir attribuer à la présence de ce groupement la propriété, pour ces colorants, d'être substantifs. Afin d'appuyer leur hypothèse, ils ont préparé d'autres colorants azoïques, possédant encore un groupement en cinq,

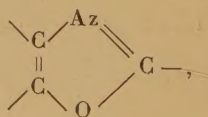
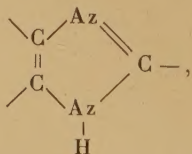
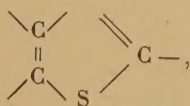


mais différent du précédent. Ces colorants sont substantifs.

Continuant à chercher des faits vérifiant son hypothèse, M. Lellmann, en collaboration avec M. Ludw. Hebel (*Berichte*, p. 1127; 1895), a préparé des colorants également substantifs, mais possédant le groupement en cinq



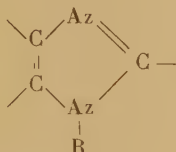
Il résulte donc des remarques et des travaux de ces savants que les colorants azoïques, ayant dans leur noyau fondamental l'un des trois groupes à cinq membres



possèdent le pouvoir colorant substantif vis-à-vis du coton.

Ces trois groupes ne diffèrent les uns des autres qu'en ce que l'atome de soufre bivalent du premier est remplacé, dans le deuxième, par le reste bivalent ($-\text{AzH}-$) et, dans le troisième, par l'atome bivalent d'oxygène.

En serait-il de même pour des colorants possédant le groupement en cinq



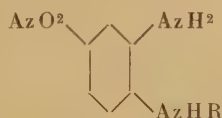
correspondant au groupement en cinq de la déhydrothio-toluidine, dans lequel le soufre bivalent est remplacé par le reste bivalent ($=\text{AzR}$), où R est un radical aromatique?

Telle est la question que j'ai cherché à résoudre.

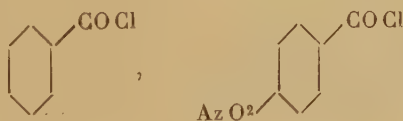
Pour préparer des bases possédant un tel groupement, j'ai soumis les orthodiamines aromatiques monosubstituées de formule générale



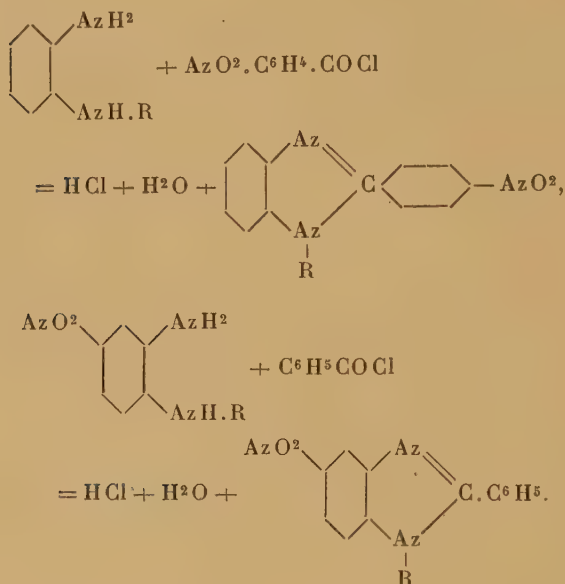
et leurs dérivés mononitrés



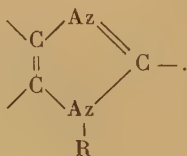
à l'action d'un excès de chlorure de benzoyle ou de son dérivé para-nitré.



Il était permis d'admettre que cette action aurait lieu comme avec les orthodiamines, c'est-à-dire suivant les équations



L'expérience a vérifié cette hypothèse. C'est-à-dire que j'ai obtenu ainsi des nitro-amidines qui, par réduction, m'ont fourni des bases possédant le groupe



Ces bases, par diazotation et copulation avec les dérivés hydroxylés, amidés et sulfonés de la naphthaline, ont conduit à une série de matières colorantes azoïques à l'aide desquelles j'ai obtenu, à la teinture sur coton non mor-

dancé, les résultats exposés dans la conclusion de ce Travail.

Je diviserai l'exposé de mes recherches de la façon suivante :

PREMIÈRE PARTIE. — MATIÈRES PREMIÈRES.

Chapitre I. — Ortho-diamines.

Chapitre II. — Nitro-amidines.

Chapitre III. — Amido-amidines.

DEUXIÈME PARTIE. — MATIÈRES COLORANTES.

Chapitre I. — Diazotation et copulation.

Chapitre II. — Teinture.

Enfin, dans un paragraphe spécial intitulé *Conclusion*, j'exposerai et comparerai les résultats obtenus.

Avant de commencer, je tiens à adresser ici mes remerciements sincères à trois savants qui, à des époques successives de mes débuts scientifiques, m'ont apporté leur appui :

A mon regretté directeur, M. Schützenberger, dont les brillantes et solides leçons à l'École de Physique et de Chimie de Paris, m'ont inspiré le goût des travaux de Chimie organique;

A mon excellent professeur, M. Charles Combes, qui m'a tout spécialement facilité l'exécution de ce Travail, en m'offrant la plus large hospitalité dans son laboratoire, à l'École de Chimie.

A mon respecté maître, M. Friedel, dont la bienveillante attention a été pour moi un encouragement et un soutien.

PREMIÈRE PARTIE.

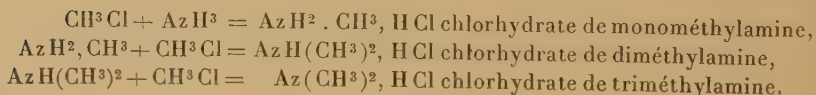
MATIÈRES PREMIÈRES.

CHAPITRE I.

ORTHODIAMINES MONOSUBSTITUÉES.

Si, dans un carbure gras, on remplace un atome d'hydrogène par un atome d'halogène on obtient, suivant le substituant employé, un chlorure, bromure, iodure, etc., de radical alcoolique. De même la substitution, dans un carbure aromatique, d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore, brome, iode, etc. conduit à un dérivé monochloré, monobromé, monoiodé, etc. Mais ces deux variétés de substances, chlorure de radical alcoolique et carbure aromatique monochloré, comparables quant à leur système de substitution, ne le sont plus si l'on considère leurs propriétés réactionnelles. En effet, tandis que dans le composé gras l'halogène entre facilement en réaction, ce même halogène semble immobilisé dans la molécule aromatique.

Ainsi, par exemple, le chlorure de méthyle réagit facilement sur l'ammoniaque pour donner la monométhylamine; puis, sur cette monométhylamine en produisant la diméthylamine et, de la sorte, jusqu'à ce que tous les hydrogènes de l'ammoniaque aient été remplacés par des groupes méthyle, ainsi que l'indiquent les équations suivantes :



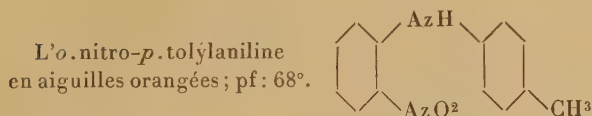
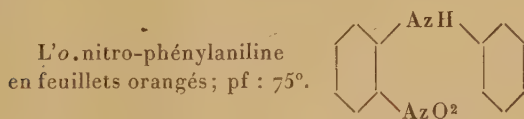
Si, dans les mêmes conditions, on traite la benzine monochlorée par l'ammoniaque, on n'obtient pas d'ani-

line. En d'autres termes, le chlore de la benzine monochlorée est immobile, celui du chlorure de méthyle est mobile.

On peut cependant faire acquérir au chlore de la benzine monochlorée une certaine mobilité en introduisant dans la molécule aromatique un groupe électronégatif, le groupe nitro AzO^2 , par exemple.

Les chlorobenzines mononitrées, en effet, et plus particulièrement celle où le groupe nitro est en position ortho par rapport au chlore, échangent leur halogène contre un groupe amidogène plus ou moins modifié. La réaction a lieu, soit en vase clos, soit à haute température et à la pression ordinaire, suivant le dérivé halogéné employé, le brome étant plus mobile que le chlore.

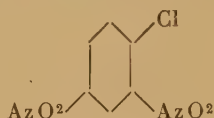
Ainsi, en chauffant vers 170° - 180° de la bromobenzine orthonitrée avec un excès d'aniline ou de toluidine, on obtient



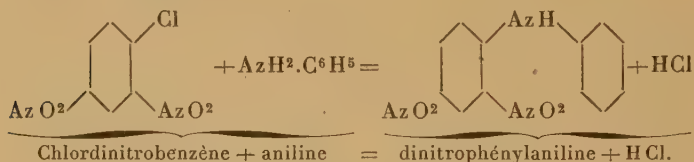
La mobilité de l'halogène dans le carbure aromatique est rendue plus grande encore lorsqu'on introduit dans ce carbure un deuxième groupe électronégatif, soit un groupe AzO^2 .

Pour obtenir ces dérivés dinitrés, il suffit de traiter la benzine monochlorée, par exemple, en milieu sulfurique, par la quantité calculée d'acide nitrique fumant. Dans ces

conditions, on obtient toujours la monochlorodinitrobenzine, de formule



Dans ce composé, la mobilité du chlore est tellement grande, que l'on peut remplacer cet élément par un reste ($-\text{AzH.R}$), simplement en chauffant la benzine chlorodinitrée avec une solution alcoolique d'amine primaire aromatique, en vase ouvert. Ainsi, le chlorodinitrobenzène réagit sur l'aniline, en solution alcoolique au bain-marie, suivant l'équation

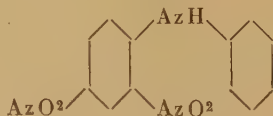


Or la dinitrophénylaniline n'est autre qu'une amine monosubstituée, nitrée en positions para et ortho par rapport au groupe ($-\text{AzH.C}^6\text{H}^5$). La réduction pourra la transformer en triamine ou en nitrodiamine suivant les conditions de l'expérience.

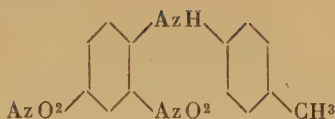
Ainsi donc l'action de la chlorodinitrobenzine ($\text{Cl} = 1$, $\text{AzO}^2 = 2$, $\text{AzO}^2 = 4$) sur les amines primaires fournit un procédé général pour obtenir les matières premières nécessaires à la préparation des orthodiamines monosubstituées.

De cette façon ont été préparées les nitramines suivantes :

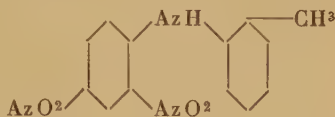
La dinitro-phénylaniline
en aiguilles jaunes fondant
à 156° - 157° .



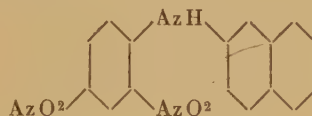
La dinitro-*p*.tolylaniline
en aiguilles jaune orange
fondant à 137°.



La dinitro-*o*.tolylaniline
en cristaux jaune orange
fondant à 101°-102°.



La dinitro- β .naphtylaniline
en prismes rouges
fondant à 179°.

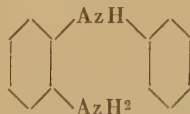


La réduction de toutes ces mononitro- ou dinitro-amines conduit aux orthodiamines monosubstituées nécessitées par les recherches.

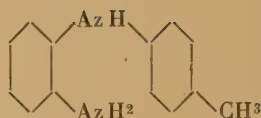
En ce qui concerne les dérivés mononitrés, j'ai avantageusement employé le procédé suivant : Le composé nitré est traité par l'étain en liqueur chlorhydrique à l'ébullition. La nitramine fond d'abord, puis entre peu à peu en solution. Quand on a obtenu une liqueur limpide, légèrement colorée en vert jaune, on coule dans une capsule et on laisse refroidir; il se dépose une huile qui, par agitation, ne tarde pas à cristalliser. Ces cristaux recueillis à la trompe constituent le chlorostannate du produit réduit; on les dissout dans l'eau chaude, élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré et isole la base par précipitation ammoniacale. Le produit essoré est repris par l'alcool étendu chaud, lequel, par refroidissement, l'abandonne en cristaux légèrement teintés de rose que l'on dessèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

Ont été préparées ainsi les orthodiamines suivantes :

L'*o*.amido-phénylaniline
en aiguilles brillantes roses
fondant à 79°.

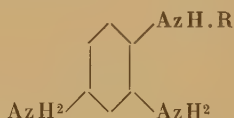


L'*o*.amido-*p*.tolylaniline
en paillettes brillantes
fondant à 74°.

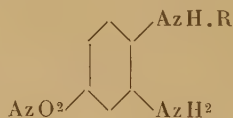


Quant aux dinitro-amines elles éprouvent, quand on les soumet à l'action des agents réducteurs, une transformation qui dépend de la nature même de ces agents et des conditions dans lesquelles ils interviennent.

Ainsi, en solution acide, l'étain transforme les deux groupes AzO^2 en groupes AzH^2 et le corps formé est une triamine monosubstituée :



Tandis qu'en solution alcoolique ammoniacale, l'hydrogène sulfuré réduit tout d'abord le groupe AzO^2 , en position ortho; par rapport au groupe ($-\text{AzH.R}$), et l'on obtient une orthodiamine monosubstituée et mononitrée de la forme



Cependant ce groupe AzO^2 n'est pas réduit exclusivement, car la nitramine formée, subissant à son tour l'action du réducteur, passe à l'état de produit complètement réduit : de triamine. Il résulte de ce fait que la préparation des nitro-*o*.diamines est assez délicate.

Bien que toutes les orthodiamines nitrées employées aient été décrites, il a fallu néanmoins trouver le mode opératoire préférable et les conditions convenables pour l'obtention de chacune d'elles, les auteurs ne décrivant que succinctement leurs méthodes, applicables du reste qu'à de petites quantités de substance.

D'une façon générale, le dérivé nitré en suspension

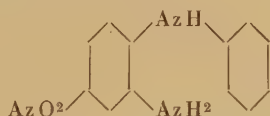
dans l'alcool ammoniacal porté à la température de 60°-70° est soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, il se dissout peu à peu à mesure qu'il se réduit et quand la dissolution est complète on interrompt le courant de gaz. La liqueur filtrée, pour la débarrasser d'un peu de soufre précipité, est abandonnée au refroidissement. La nitrodiamine se dépose souillée de soufre et d'un peu de triamine; elle est purifiée par des reprises alcooliques.

A titre d'exemple, voici la préparation de la *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline.

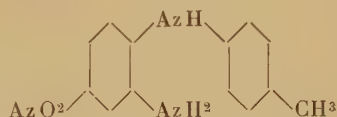
50^{gr} de 2-4-dinitrodiphénylamine sont mis en suspension dans 1000^{cc} d'alcool ordinaire additionnés de 275^{cc} de solution commerciale d'ammoniaque. Dans cette liqueur, chauffée au bain-marie à 60°-70°, on fait passer de l'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout soit dissous. La solution filtrée chaude dépose par refroidissement des cristaux rouge noir de *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline qui, après purification dans l'alcool, pèsent 30^{gr}, soit 68 pour 100 de la nitramine employée.

De la sorte ont été préparés les dérivés suivants :

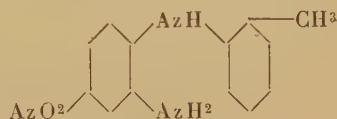
La *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline
fondant à 125°.



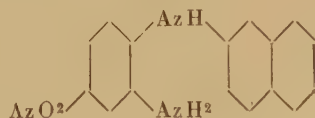
La *p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline
fondant à 155°-156°.



La *p*.nitro-*o*.amido-*o*.tolylaniline
fondant à 118°-120°.



La *p*.nitro-*o*.amido-β.naphtylaniline
fondant à 195°.



CHAPITRE II.

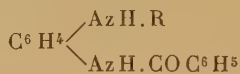
NITRO-AMIDINES.

Dans le Chapitre précédent, j'ai décrit la préparation des orthodiamines monosubstituées et de leurs dérivés nitrés; je vais maintenant indiquer comment ces substances se comportent vis-à-vis du chlorure de benzoyle et de son dérivé paranitré.

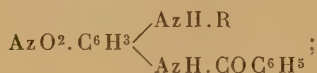
D'une façon générale, l'action de ces deux agents chimiques conduit, selon les conditions de l'expérience, aux résultats suivants :

I. A froid et en présence d'un solvant, il se forme un dérivé benzoylé qui est :

1° Avec le chlorure de benzoyle :



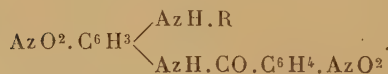
ou



2° Avec le chlorure de benzoyle paranitré :



ou



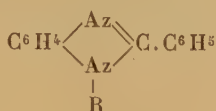
Je n'insisterai pas davantage sur cette classe de composés dont j'ai décrit la préparation et les propriétés dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽¹⁾ et le *Bulletin de la Société chimique de Paris* ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 107; 1897.

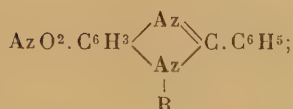
⁽²⁾ *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 3^e série, t. XVII, p. 865; 1897.

II. A chaud et en présence d'un excès de chlorure, il se produit un anhydride interne, savoir :

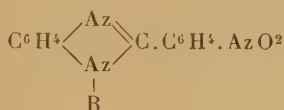
1° Avec le chlorure de benzoyle :



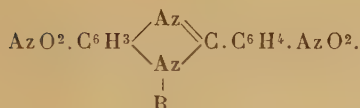
ou



2° Avec le chlorure de benzoyle paranitré



ou



Ces anhydrides internes constituent de nouvelles séries d'amidines, d'amidines mono et dinitrées.

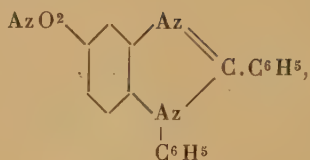
Je ne parlerai pas ici des amidines non nitrées, qui entrent moins directement dans le cadre de ce Travail, et vais décrire la préparation et les propriétés des nitro-amidines.

Tout d'abord il est nécessaire, avant d'entrer dans le détail des recherches, de donner une nomenclature de ces différentes substances.

Pour nommer chacune des amidines nitrées ou amidées je prendrai le nom de l'orthodiamine monosubstituée employée, accompagné de l'un des préfixes : *benzényl-*, *paranitrobenzényl-*, *paramidobenzényl-*.

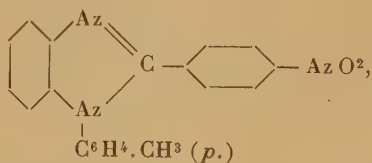
Exemples :

1° La nitroamidine



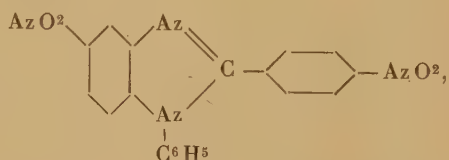
obtenue en condensant, avec le chlorure de benzoyle, la *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline, sera appelée la *benzényl-p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline.

2° La nitroamidine



obtenue en condensant le chlorure de benzoyle paranitré avec l'*o*.amido-*p*.tolylaniline, sera la *p*.nitrobenzényl-*o*.amido-*p*.tolylaniline.

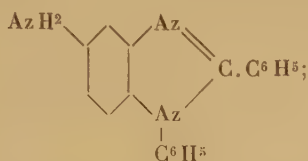
3° La dinitro-amidine



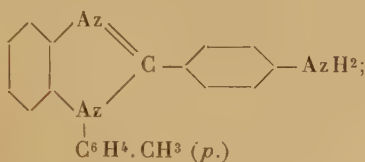
préparée en traitant la *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline par le chlorure de benzoyle paranitré, sera la *p*.nitrobenzényl-*p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline.

Pour nommer les dérivés amidés correspondants, il suffira de remplacer l'expression *nitro* par l'expression *amido*. Ainsi les dérivés amidés obtenus par réduction des nitro-amidines ci-dessus seront respectivement :

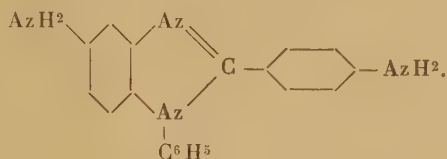
1° La benzényl-*p*.amido-*o*.amido-phénylaniline



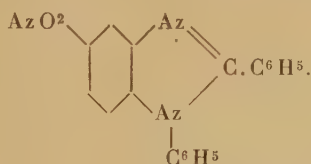
2° La *p*.amidobenzényl-*o*.amido-*p*.tolylaniline



3° La *p*.amidobenzényl-*p*.amido-*o*.amido-phénylaniline



1. Benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline.

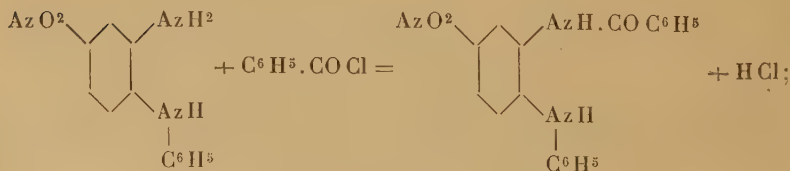


Si, sur 5^{gr} de *p*. nitro-*o*. amido-phénylaniline, placés dans un ballon bien sec, on verse 10^{gr} de chlorure de benzoyle fraîchement distillé, on constate la formation d'un corps jaune (le dérivé benzoylé); en même temps il y a élévation de température, et, finalement, prise en

masse. Portant alors le tout au bain-marie, on voit les parois du ballon se recouvrir de gouttelettes d'eau et de cristaux en paillettes. La masse, pendant ce temps, est restée solide, elle est criblée de petits trous par lesquels s'échappe de l'acide chlorhydrique. Après avoir maintenu ces conditions pendant un quart d'heure environ, on élève la température lentement au bain d'huile jusqu'à fusion complète. Durant cette partie de l'opération, il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et la quantité de cristaux se déposant sur la paroi supérieure du ballon augmente considérablement. Peu à peu, à mesure que la liquéfaction s'effectue, la fusion devient plus tranquille. Enfin, la masse étant complètement fluide, l'effervescence cesse; il ne se dégage bientôt plus que des traces d'acide chlorhydrique. Le thermomètre, plongé dans le bain d'huile, marque alors 210° - 215° . On maintient encore quelque temps cette température, légèrement supérieure à celle de la fusion (200° - 201°) du dérivé benzoylé correspondant, puis on laisse refroidir. La masse fluide ne tarde pas à se solidifier.

Ainsi donc, durant cette action, on constate, outre le dégagement d'acide chlorhydrique, la formation d'eau et celle d'acide benzoïque. Il y a donc non seulement fixation du groupe benzoyle ($-\text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$), mais aussi élimination d'eau, ce que l'on peut expliquer par une déshydratation ultérieure du dérivé benzoylé (corps jaune) préalablement formé. Ce phénomène est susceptible d'être représenté par les équations suivantes :

1° Benzoylation :



ment que possible et l'on remet en digestion dans une solution aqueuse de carbonate de soude. Enfin on décante, lave à l'eau bouillante jusqu'à plus d'alcalinité des li-
queurs de lavage, fait passer le résidu insoluble sur toile,
essore à la trompe et sèche à l'étuve à 100°. Le produit se
présente alors sous forme d'une poudre d'un gris jau-
nâtre.

Dans les premiers essais de purification, on a fait usage
de l'alcool; mais, outre que ce véhicule ne dissout qu'assez
difficilement la substance, par refroidissement il se dé-
pose des cristaux ayant toujours une teinte grise. Dans les
préparations ultérieures, on a suivi avantageusement le
procédé suivant :

Le produit brut, bien séché à 100°, finement pulvérisé,
est repris par la benzine bouillante, dans laquelle il se
dissout très aisément. La dissolution filtrée, chaude,
abandonne, par évaporation spontanée, des cristaux ma-
melonnés, peu colorés, qui, traités une seconde fois de la
même façon, deviennent incolores. Enfin, dans le but
d'avoir une forme cristalline plus nette, on termine par
une reprise alcoolique. Le corps obtenu se présente alors
en petites aiguilles brillantes, incolores, fondant nette-
ment à 181°.

L'analyse conduite sur ce produit, séché à 100°,
donné les résultats suivants :

Matière.....	gr
Acide carbonique.....	0,2541
Eau.....	0,6797
	0,1015

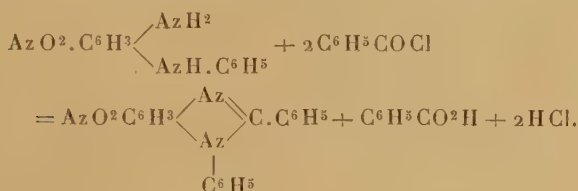
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ¹³ Az ³ O ² .
C.....	72,90	72,38
H.....	4,43	4,12

Le pour 100 trouvé pour le carbone est supérieur à

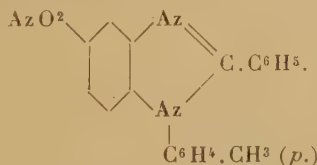
celui donné par la théorie; c'est un fait qui s'est renouvelé pour tous les corps préparés dans ces recherches; je l'attribue à la présence, dans ces composés, d'une grande quantité d'azote.

L'analyse confirme donc la formation d'un anhydride intérieur, et la réaction décrite ci-dessus peut être représentée par l'équation d'ensemble



Dans cette réaction, l'excès de chlorure de benzoyle ne possède pas seulement un rôle mécanique, mais il a aussi une action chimique. En effet, outre que, par son état liquide, il rend la masse plus rapidement fluide, c'est-à-dire homogène, ce même agent, grâce à sa facile transformation en acide benzoïque sous l'action de l'eau, participe également au phénomène chimique : la déshydratation provoquée tout d'abord par l'élévation de température. De plus, on remarquera que cette action chimique n'entrave nullement le rôle mécanique, puisqu'elle donne naissance à un corps, l'acide benzoïque, fondant à basse température.

2. Benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline.



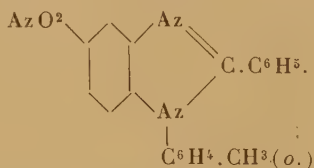
En traitant la *p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline par le chlorure de benzoyle, dans les conditions indiquées pour

l'homologue inférieur, on observe des phénomènes identiques et, après élimination de l'acide benzoïque et de l'excès de chlorure de benzoyle, on obtient une poudre jaunâtre.

Les essais de purification à l'alcool ne fournissent qu'un produit cristallin jaune. La benzine dissout trop la substance. Bref, après avoir essayé sans succès un grand nombre de solvants neutres, on a eu recours aux solvants acides, et, parmi ces derniers, l'acide acétique cristallisable a donné de bons résultats.

La poudre jaune se dissout dans cet acide à chaud, et, par refroidissement, s'en dépose en petits cristaux brillants qui, après deux reprises semblables, sont dans un état de propreté suffisant. On les reprend finalement par l'alcool. Ce solvant abandonne, par refroidissement, de fines aiguilles fondant à 177° - 178° .

3. *Benzényl-p.nitro-o.amido-o.tolylaniline.*



Ce corps s'obtient comme les deux précédents. La purification du produit brut offre cependant quelques difficultés. D'abord, l'alcool et la benzine sont à éliminer pour les raisons qui les ont fait abandonner dans le traitement du précédent composé.

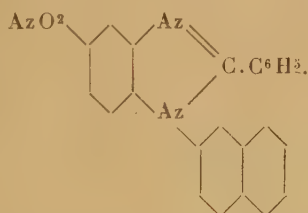
D'autre part, l'acide acétique cristallisable chaud dissout très aisément la substance, mais ne laisse rien déposer, quelle que soit, pour ainsi dire, la concentration de la solution. Si alors on vient à ajouter de l'eau à cette solution, il se précipite une huile colorée. La liqueur surnageante, après avoir abandonné quelques gouttelettes

d'huile, ne laisse plus déposer qu'un produit solide cristallisé, par dilution ultérieure. Il résulte de ces faits le procédé de purification suivant :

On reprend le produit brut par l'acide acétique cristallisable chaud. La solution chaude, non filtrée, est additionnée d'eau, et cela jusqu'à ce que, par une nouvelle addition, il se précipite un produit solide. A ce moment, on a donc un liquide contenant, en suspension, un produit cristallisé propre, on le met de côté, et une huile colorée que l'on soumet au même traitement que le produit primitif. Finalement on obtient :

Une très petite quantité de produit huileux, noir, que l'on abandonne; une partie semi-solide qui rentrera dans un traitement ultérieur; une partie solide cristallisée, propre, qui constitue la très grande portion du produit. Cette partie est cristallisée dans l'alcool bouillant. Après filtration et refroidissement on obtient de petites aiguilles blanches fondant à 172° - 173° .

4. *Benzényl-p. nitro-o. amido-β. naphtylaniline.*



Le mode opératoire est toujours le même. Quant à la purification elle ne réussit pas avec l'acide acétique. Le solvant convenable est constitué par un mélange à volumes égaux de benzine et de ligroïne. Ce mélange dissout assez facilement à chaud et, par refroidissement, abandonne de petites aiguilles blanches.

L'alcool dissout ces petites aiguilles et, par refroidissement, on obtient des aiguilles nettement formées, fondant

à 177°-178°. Ces aiguilles, finement pulvérisées, sont chauffées à l'étuve à 100°-105° jusqu'à poids constant.

I. Matière	gr 0,2421
Perte de poids.....	0,0146
II. Matière	0,2206
Perte de poids.....	0,0132

soit, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour $\frac{1}{2}(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})$.
	I.	II.	
Perte.....	6,00	5,90	5,90

Le produit cristallisé dans l'alcool contient donc une demi-molécule d'alcool de cristallisation. Le même produit donne, après dessiccation à l'étuve à 100°, les résultats analytiques suivants :

Matière	gr 0,1808
Acide carbonique.....	0,5078
Eau	0,0690

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé. pour $\text{C}^{23}\text{H}^{15}\text{Az}^3\text{O}^2$.
C.....	76,50	75,61
H.....	4,24	4,10

Dans les préparations suivantes on a remplacé le chlorure de benzoyle par le chlorure de benzoyle paranitré. Il est donc nécessaire d'entrer dans de nouveaux détails sur le procédé suivi.

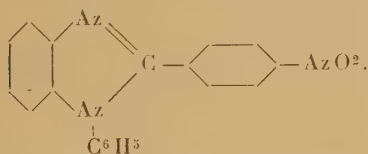
L'orthodiamine (1 partie) est broyée avec du chlorure de benzoyle para-nitré (1 partie) et le mélange chauffé d'abord à 100° jusqu'à cessation de dégagement gazeux. La masse est alors solide et jaunâtre. Si l'on élève la température, on constate que vers 180°-190° (extérieur), la masse

commence à fondre; en même temps de l'acide chlorhydrique se dégage et la partie supérieure du ballon se recouvre d'un sublimé de longues aiguilles brillantes. Le thermomètre plongé dans l'huile marque 210° - 215° ; température que l'on maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir. L'intérieur du ballon est occupé : à la partie supérieure par le sublimé d'aiguilles blanches; à la partie inférieure par une masse solide jaune brun. On sépare les deux produits en coupant le ballon.

Le sublimé est soluble dans les liquides alcalins et fond à 238° . C'est de l'acide *p.* nitrobenzoïque.

La masse solide est pulvérisée et chauffée au bain-marie avec une solution de carbonate de soude. Quand toute effervescence a cessé, on filtre, lave à l'eau chaude, jusqu'à neutralité. Le produit insoluble est séché à 100° , puis cristallisé dans le solvant approprié.

5. *p.* nitrobenzényl-*o.* amido-phénylaniline.



5^{gr} d'*o.* amido-phénylaniline sont broyés avec 10^{gr} de chlorure de benzoyle paranitré et le mélange est porté au bain-marie. Il se produit un violent dégagement de gaz chlorhydrique. Quand ce dégagement est terminé, la masse est devenue solide, on la chauffe au bain d'huile en élevant la température progressivement. Aux environs de 170° - 180° (intérieur), la masse commence à fondre. On maintient à cette température jusqu'à fusion tranquille et complète; pendant cette partie de l'opération il se produit

un sublimé d'aiguilles blanches brillantes. On laisse refroidir.

La masse solidifiée est noir violacé à cassure conchoïdale. On la pulvérise finement au mortier. La poudre verdâtre obtenue est traitée au bain-marie par une lessive de carbonate de soude, pour détruire l'excès de chlorure et le dissoudre en même temps que l'acide *p.* nitrobenzoïque formé pendant la réaction. Le produit s'agglomère légèrement au début. Il est nécessaire de décantier le liquide alcalin et de repulvériser. On continue ensuite à chauffer en milieu alcalin jusqu'à cessation d'effervescence. On filtre chaud et lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

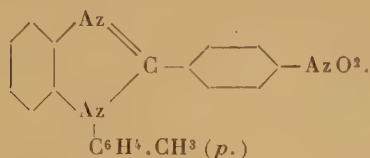
Le produit insoluble dans ces conditions, séché à 100°-105°, fond à 168°-172°. On le reprend par l'alcool bouillant, additionné de noir animal, s'il est nécessaire. On filtre chaud; par refroidissement on obtient de longues aiguilles prismatiques légèrement teintées de gris. Elles fondent nettement à 174° après exposition dans le vide sur l'acide sulfurique.

Ces aiguilles, séchées à 100°, ne perdent pas de poids. Soumises alors à l'analyse elles donnent les résultats suivants :

Matière	^{gr} 0,1856
Acide carbonique	0,4939
Eau.....	0,0750

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ Az ³ H ¹³ O ² .
C.....	72,57	72,38
H.....	4,48	4,12

6. *p*.nitrobenzényl-*o*.amido-*p*.tolylaniline.

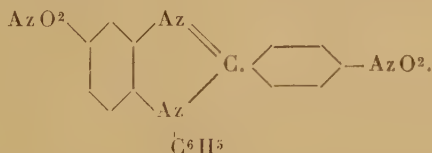
Lorsqu'on traite l'*o*.amidophényl-*p*.toluidine par le chlorure de benzoyle paranitré dans les conditions indiquées ci-dessus, on obtient un produit brut qui, débarrassé de l'acide *p*.nitrobenzoïque formé et de l'excès de chlorure, fond à 174°-175°. Cristallisé dans l'alcool bouillant, il se présente en petites aiguilles jaunes, brillantes, fondant à 176°.

L'analyse conduite sur le produit séché à 100° donne les résultats suivants :

Matière.....	gr 0,1845
Acide carbonique.....	0,4947
Eau.....	0,0841

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{Az}^3\text{O}^2$.
C.....	73,12	72,94
H.....	5,06	4,55

7. *p*.nitrobenzényl-*p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline.

On broie la *p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline avec deux fois son poids de chlorure de benzoyle paranitré et

chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que la masse devenant solide le dégagement d'acide chlorhydrique cesse. On porte au bain d'huile dont on élève la température, tant que la masse reste solide. Vers 190° - 200° intérieurement, elle commence à fondre. Pendant cette fusion, l'acide chlorhydrique se dégage, et il se produit un sublimé d'aiguilles blanches brillantes. Quand la fusion est totale et tranquille on laisse refroidir. On coupe le ballon pour séparer le sublimé de la masse solidifiée.

Le sublimé fond à 240° et est soluble dans les liquides alcalins, d'où l'addition d'acide le reprécipite, en une poudre cristalline fondant à 238° . C'est de l'acide paranitrobenzoïque.

La masse solide pulvérisée donne une poudre jaune brun fondant à 195° . Cette poudre est à peine soluble dans l'alcool même bouillant. On remplace avantageusement ce solvant par l'acide acétique fort qui dissout facilement le produit à chaud et le dépose cristallisé par refroidissement; ces cristaux fondent à 195° . Comme les cristaux obtenus ne sont pas nettement formés, on les reprend par la benzine bouillante. Ce carbure dissout abondamment le produit à l'ébullition et l'abandonne par refroidissement en magnifiques cristaux lamellaires, naclés, jaunes. Ces cristaux, ainsi que l'indique l'analyse, contiennent de la benzine. Aussi, lorsqu'on les chauffe progressivement au bloc Maquenne, ils s'effleurissent avant de fondre. Enfin une première fusion a lieu à 195° , suivie d'une solidification et d'une deuxième fusion à 205° . Ces phénomènes peuvent être attribués à la benzine que les cristaux abandonnent difficilement même par un séjour prolongé dans l'étuve à 100° - 105° . Pendant cette dessiccation, les cristaux lamellaires éprouvent une perte de poids de 17,08 pour 100 qui correspond sensiblement à la perte 17,80 pour 100 calculée pour une molécule de benzine.

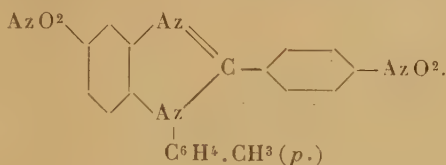
Après cette dessiccation à 100°-105°, les résultats analytiques sont les suivants :

Matière.....	gr 0,1860
Acide carbonique.....	0,4378
Eau.....	0,0687

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁹ H ¹² Az ⁴ O ⁴ .
C.....	64,19	63,33
H.....	4,01	3,33

8. *p*.nitrobenzényl-*p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline.



Pour obtenir ce composé, on traite la *p*.nitro-*o*.amido-phényl-*p*.toluidine par le chlorure de benzoyle paranitré comme dans le cas précédent. Le produit brut, après traitement au carbonate de soude et lavage à l'eau chaude, constitue une poudre jaune qui, séchée à 100°, fond à 245°. Comme son homologue inférieur, ce produit est très peu soluble dans l'alcool bouillant, et c'est à l'aide de l'acide acétique qu'on peut l'obtenir cristallisé. Le produit cristallisé dans ce solvant est repris par le benzène bouillant qui, par refroidissement, le dépose en écailles brillantes jaunes fondant nettement à 250°-251°.

Ces écailles ne perdent pas de poids à la température de 100° et donnent à l'analyse les nombres suivants :

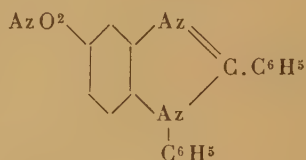
Matière.....	0,1848
Acide carbonique.....	0,4422
Eau.....	0,0688

soit, en centièmes :

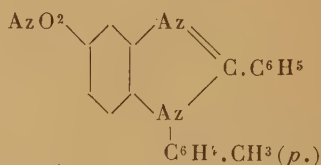
	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{14}Az^4O^4$.
C.....	65,25	64,17
H.....	4,13	3,74

Avant de passer au Chapitre suivant je vais grouper, dans le Tableau ci-dessous, les différentes nitro-amidines obtenues :

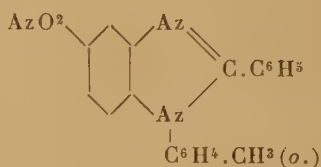
- 1° La benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline; petites aiguilles brillantes incolores fondant à 181°.



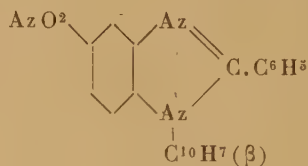
- 2° La benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline; fines aiguilles fondant à 177°-178°.



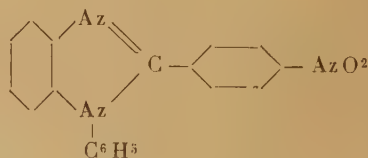
- 3° La benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-*o*.tolylaniline; fines aiguilles fondant à 172°-173°.



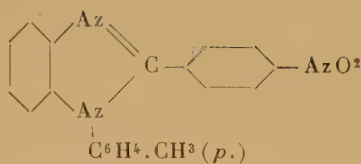
- 4° La benzényl-*p*.nitro-*o*.amido-β.naphtylaniline; petites aiguilles blanches fondant à 177°-178°.



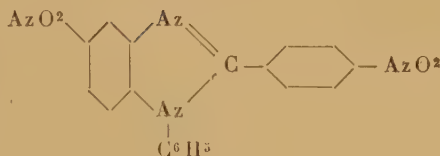
- 5° La *p*.nitrobenzényl-*o*.amido-phénylaniline; longues aiguilles prismatiques fondant à 174°.



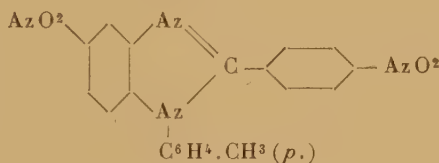
6° La *p*.nitrobenzényl-*o*.amido-*p*.tolylaniline; petites aiguilles jaunes brillantes fondant à 176°.



7° La *p*.nitrobenzényl-*p*.nitro-*o*.amido-phénylaniline; écailles nacrées jaunes fondant à 195°-205°.



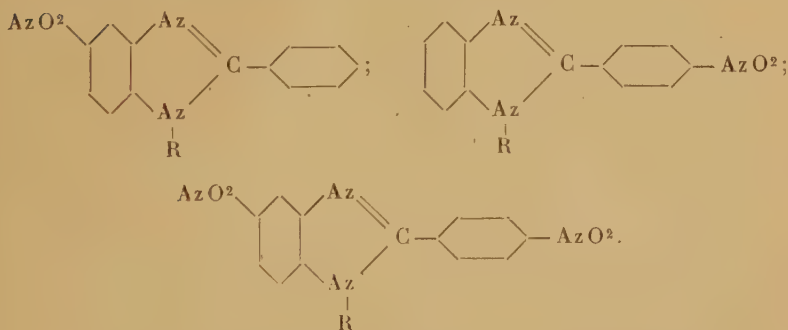
8° La *p*.nitrobenzényl-*p*.nitro-*o*.amido-*p*.tolylaniline; écailles brillantes fondant à 250°-251°.



CHAPITRE III.

AMIDO-AMIDINES.

J'ai donné, dans le Chapitre II, la préparation et les propriétés générales d'un groupe de mononitro- et de dinitroamidines de formules générales :



où R a été représenté successivement par les radicaux phényle, *o*.tolyle, *p*.tolyle et β .naphtyle.

Je vais décrire, avec plus de détails, l'une de ces propriétés principales, savoir : la transformation de ces nitro-amidines en amido-amidines, par réduction en milieu acide. Ces amido-amidines, possédant un ou deux groupes (AzH^2) d'amine primaire, peuvent être diazotées et les diazoïques obtenus, traités, dans des conditions convenables, par des naphthols sulfonés, des amidosulfonaphthols, etc., conduisent à des matières colorantes azoïques dont j'ai étudié les propriétés tinctoriales vis-à-vis du coton non mordancé.

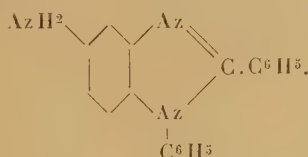
1° *Réduction des dérivés mononitrés.* — Le composé nitré (10 parties) est additionné d'acide chlorhydrique (50 parties) et le mélange chauffé légèrement. On ajoute alors de l'étain (15 parties) lentement, de façon à éviter une réaction trop violente. Quand tout l'étain est ajouté, on élève progressivement la température, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce que la dissolution soit complète et incolore. On sépare par décantation l'excès de métal et, pour de petits essais, on évapore à sec, au bain-marie, pour chasser l'excès d'acide.

Quand on opère sur de grandes quantités de matière, on peut éviter cette évaporation à sec, parce que la liqueur de réduction laisse déposer, par refroidissement, une huile contenant tout le produit réduit en combinaison avec l'étain. Cette huile cristallise du jour au lendemain. Il suffit alors de décanter la liqueur acide qui surnage et de reprendre la masse solide par la quantité d'eau chaude suffisante pour la dissoudre complètement. Dans cette dissolution on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. La liqueur chaude, débarrassée par filtration du sulfure d'étain, est refroidie; sans concentration préalable, on y ajoute de l'ammoniaque étendue, peu à peu, de façon à éviter toute élévation de température. Quand le liquide est légèrement alcalin, on filtre rapidement le précipité, onessore à la trompe et le reprend par l'alcool

bouillant. L'amido-amidine cristallise par refroidissement.

2° *Réduction des dinitro-amidines.* — On opère de la même façon que dans le cas des dérivés mononitrés, en augmentant d'une quantité convenable les proportions d'étain et d'acide chlorhydrique. Seulement, ici, la liqueur de réduction ne laisse rien déposer par refroidissement. Pour chasser l'excès d'acide, on évapore au bain-marie jusqu'à commencement de solidification sur les bords. Le liquide sirupeux se solidifie complètement à froid. La masse ainsi obtenue est traitée comme dans le cas précédent.

1. *Benzényl-p.amido-o.amido-phénylaniline*



Le produit brut provenant de la précipitation ammoniacale, après avoir été essoré à la trompe, est repris par l'alcool au bain-marie. La solution alcoolique laisse déposer, par refroidissement, des aiguilles brillantes fondant à 191°. Si l'on remplace l'alcool fort par de l'alcool étendu d'eau on obtient, par refroidissement, des écailles brillantes fondant également à 191°.

Ces cristaux sont solubles dans les acides. Traités en solution chlorhydrique par l'azotite de soude, ils se diazotent, puis se copulent avec les copulants habituels pour donner des matières colorantes. Ils contiennent un groupe (AzH_2) d'amine primaire. Séchés à 100° ces cristaux ne perdent pas de poids et donnent les résultats suivants à l'analyse :

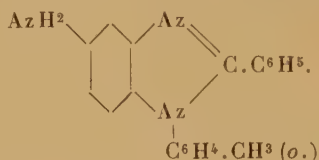
I. Matière	0,2383
Acide carbonique	0,6981
Eau	0,1146

II. Matière.....	0,2005
Azote en volume.....	25 ^{cc} ,4
Température.....	22°
Pression.....	0 ^m ,765

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁵ Az ³ .
	I.	II.	
C.....	79,89	»	80,00
H.....	5,34	»	5,26
Az.....	»	14,76	14,73

2. *Benzényl-p.amido-o.amido-o.tolylaniline*

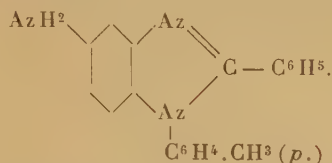


La base précipitée de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque est, après essorage, reprise par l'alcool étendu d'eau, à chaud. Par refroidissement, cette solution laisse déposer de longues aiguilles minces. Ces aiguilles fondent à 145°. Séchées à 100°-105° elles ne subissent aucune perte de poids et fondent encore à 145°. L'analyse conduite sur ce produit a fourni les résultats suivants :

Matière.....	0,1976
Acide carbonique.....	0,5798
Eau.....	0,1026

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour
		C ²⁰ H ¹⁷ Az ³ .
C.....	80,02	80,26
H.....	5,76	5,68

3. *Benzényl-p.amido-o.amido-p.tolylaniline*

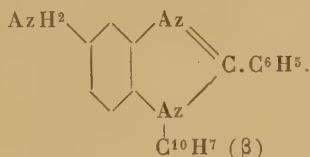
Cette base cristallise, dans l'alcool étendu, en écailles brillantes roses fondant à 193°. Dans l'alcool fort on obtient de petits cristaux épais rougeâtres fondant à 193°.

Les écailles, séchées à 100°, ne perdent pas de poids et donnent les résultats analytiques suivants :

Matière	0,1945
Acide carbonique	0,5709
Eau	0,1022

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁰ H ¹⁷ Az ³ .
C	80,05	80,26
H	5,83	5,68

4. *Benzényl-p.amido-o.amido-β.naphtylaniline.*

La précipitation ammoniacale de la liqueur de réduction fournit une substance très soluble dans l'alcool étendu et chaud. Cette solution laisse déposer, par refroidissement, de longues aiguilles filiformes fondant à 165°-166°, mais se solidifiant presque aussitôt pour ne fondre ensuite qu'à 195°.

M.

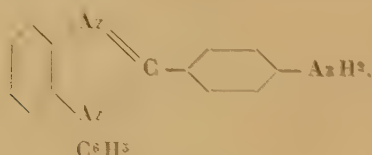
Le produit fondant à 165°-166° est soluble dans la benzine. La solution benzénique abandonne par évaporation spontanée des grains cristallins fondant à 195°. L'analyse conduite sur ce produit lui assigne la formule $C^{23}H^{17}Az^3$.

Matière	0,1568
Acide carbonique	0,4750
Eau.....	0,0778

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{23}H^{17}Az^3$.
C.....	82,61	82,38
H.....	5,51	5,07

5. *p.amidobenzényl-o.amido-phénylaniline*.



Cette base cristallise de l'alcool en longues aiguilles filiformes qui, séchées à l'air, fondent à 198°-199°. Par dessiccation à 100°-105°, elles ne perdent pas de poids et donnent les résultats suivants à l'analyse :

I. Matière	0,1859
Acide carbonique	0,5490
Eau.....	0,0955
II. Matière	0,2027
Azote en volume.....	26 ⁶⁰
Pression	0 ^m , 754
Température	17 ⁰

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{19}H^{15}Az^3$.
	I.	II.	
C.....	80,54	»	80,00
H.....	5,70	»	5,26
Az.....	»	14,98	14,73

Propriétés. — Cette base se dissolvant dans les acides, il était intéressant de tenter la préparation de quelques-uns de ses sels. J'ai réussi à obtenir les suivants :

Sulfate. — Pour préparer ce composé, on traite une quantité déterminée de base par un volume d'acide sulfurique titré correspondant aux proportions équimoléculaires. On porte au bouillon, puis on filtre chaud. Par refroidissement brusque et agitation, il se forme un précipité grenu cristallin. Ce précipité est recueilli à la trompe, essoré complètement, puis séché à la pression ordinaire sur l'acide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu, séché à l'étuve à 105° - 110° , éprouve une perte de poids de

Matière	0,3230
Perte de poids.....	0,0040

Dans le produit ainsi séché, on dose l'acide sulfurique volumétriquement à l'aide d'une solution de soude dont 1^{cc} vaut 0^{gr},051747 d'acide sulfurique.

Matière séchée à 105° - 110°	0,3015
Nombre de centimètres cubes de soude.....	11 ^{cc} ,8
Quantité d'acide sulfurique...	0 ^{gr} ,044408

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour
		$(C^{19}H^{15}Az^3)^2SO^4H^2, \frac{1}{2}H^2O$.
H ² O	1,23	1,32
SO ⁴ H ²	14,58	14,47

Chlorhydrate. — On a préparé ce sel en traitant la base par une solution étendue d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète à l'ébullition. Le sel est peu soluble. On filtre chaud. On refroidit en agitant, il se produit un précipité cristallisé; ces cristaux sont recueillis et essorés à la trompe, puis séchés sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire.

Le produit ainsi obtenu, séché à l'étuve à 105°-110°, éprouve la perte de poids :

Matière	0,3282
Perte de poids.....	0,0220

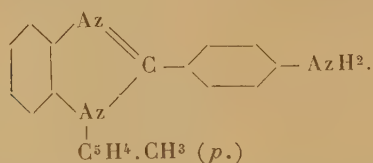
Dans ce produit séché, on dose l'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution de soude dont 1^{cc} correspond à 0^{gr},0028427 d'acide chlorhydrique :

Matière	0,3282
Nombre de centimètres cubes de soude	12 ^{cc}
Quantité d'acide chlorhydrique..	0,0341

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (C ¹⁹ H ¹⁵ Az ³)HCl, 1 ⁴ H ² O.
H ² O	6,70	6,54
H Cl.....	10,39	10,61

6. *p.amidobenzényl-o.amido-p.tolylaniline.*



Cristallise dans l'alcool fort en jolies aiguilles brillantes qui subissent une fusion pâteuse à 100°-105°, se

solidifient vers 130° , puis fondent à nouveau et nettement à 187° - 188° . Chauffées progressivement vers la température de 100° - 105° , que l'on maintient jusqu'à poids constant, elles éprouvent une diminution de poids de :

Matière	0,2162
Perte de poids	0,0179

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\frac{1}{2}(\text{C}^2\text{H}^6\text{O})$.
Perte de poids.....	8,27	7,14

Les cristaux contiennent donc sensiblement une demi-molécule d'alcool de cristallisation. Après cette dessiccation, les résultats analytiques sont :

Matière	0,1908
Acide carbonique	0,5659
Eau.....	0,1013

soit, en centièmes :

ε	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{11}\text{Az}^3$.
C.....	80,88	80,26
H.....	5,89	5,68

Sulfate. — On obtient ce sel en opérant comme pour le sulfate de l'homologue inférieur. Le produit cristallisé essoré à la trompe est séché sur l'acide sulfurique à la pression ordinaire. La dessiccation à 105° - 110° fait éprouver à ces cristaux la perte de poids suivante :

Matière.....	0,3320
Perte de poids.....	0,0089

Le dosage volumétrique de l'acide sulfurique effectué

sur le produit séché à 105° - 110° , à l'aide d'une solution de soude dont 1^{cc} correspond à $0^{\text{gr}},051747$ d'acide sulfurique, a donné les résultats suivants :

Matière séchée à 105° - 110°	0,3162
Nombre de centimètres cubes	
de soude	12 ^{cc} ,00
Quantité d'acide sulfurique ...	0 ^{gr} ,04516

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (C ²⁰ H ¹⁷ Az ³) ² SO ⁴ H ² , H ² O.
H ² O	2,68	2,52
SO ⁴ H ²	13,87	13,72

Chlorhydrate. — On traite la base par assez d'une solution étendue d'acide chlorhydrique pour tout dissoudre à chaud. Le sel est très peu soluble. La liqueur filtrée chaude abandonnée par refroidissement et agitation un précipité cristallin que l'on essore à la trompe et sèche à la pression ordinaire sur l'acide sulfurique.

Ces cristaux, séchés ensuite à l'étuve à 105° - 110° , éprouvent la perte de poids suivante :

Matière	0,3274
Perte de poids	0,0075

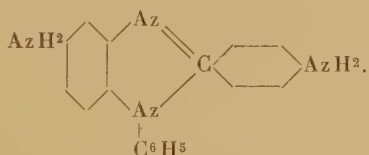
Le dosage volumétrique de l'acide chlorhydrique conduit sur le produit séché à 105° - 110° donne les résultats suivants :

Matière	0,3274
Nombre de centimètres cubes	
de soude	11 ^{cc} ,70
Quantité d'acide chlorhy-	
drique	0 ^{gr} ,03326

Les résultats en centièmes sont donc :

	Trouvé.	Calculé pour (C ²⁰ H ¹⁷ Az ³)HCl, $\frac{1}{2}$ H ² O.
H ² O	2,29	2,61
H Cl.....	10,15	10,59

7. *p.amidobenzényl-p.amido-o.amido-phénylaniline.*



L'alcool fort ou étendu dissout à chaud ce produit et, par refroidissement, le laisse cristalliser en longues aiguilles légèrement rougeâtres fondant à 270°-272°. L'analyse conduite sur le produit séché à 100° donne les résultats suivants :

I. Matière	0,1808
Acide carbonique	0,5055
Eau.....	0,0931
II. Matière ..	0,1912
Azote en volume.....	29 ^{cc} , 10
Pression.....	0 ^{mm} , 758
Température	18°

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁶ Az ⁴ .
	I.	II.	
C	76,25	»	76,00
H.....	5,72	»	5,33
Az.....	»	17,53	18,66

Sulfate. — Ce sel est préparé comme les sels correspondants des monoamines, il est essoré à la trompe, puis séché sur l'acide sulfurique, à la pression ordinaire.

Séché à 105°-110°, ce composé éprouve une perte de poids donnée par les chiffres suivants :

Matière.....	0,3277
Perte de poids.....	0,0215

On effectue le dosage volumétrique de l'acide, à l'aide d'une solution de soude dont 1^{cc} correspond à 0^{gr},051747 d'acide sulfurique.

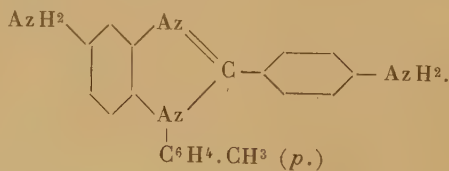
Les résultats sont :

Matière séchée à 105°-110°...	0,3062
Nombre de centimètres cubes de soude	20 ^{cc} ,30
Quantité d'acide sulfurique ..	0 ^{gr} ,076397

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour (C ¹⁹ H ¹⁶ Az ⁴)SO ⁴ H ² , 1 $\frac{1}{2}$ H ² O.
H ² O.	6,56	6,35
SO ⁴ H ²	23,31	23,05

8. *p.amidobenzényl-p.amido-o.amido-p.tolylaniline.*



Cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique chaude en très fines aiguilles roses fondant à 252°-253°, auxquelles l'analyse assigne la formule ci-dessus.

I. Matière.....	0,1895
Acide carbonique.....	0,5338
Eau.....	0,1021

II. Matière.....	0,2004
Azote en volume.....	29 ^{cc} ,4
Pression.....	0,7587
Température.....	17°,5

soit, en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ²⁰ H ¹⁸ Az ⁴ .
	I.	II.	
C.....	76,82	»	76,43
H.....	5,98	»	5,73
Az.....	»	17,21	17,83

Sulfate. — La préparation de ce sel est identique à celle des précédents. Recueilli à la trompe, il est essoré complètement puis séché à la pression ordinaire sur l'acide sulfurique.

A la température de 105°-110°, il éprouve une perte de poids de

Matière.....	0,3254
Perte de poids.....	0,0487

Le dosage volumétrique de l'acide sulfurique donne les résultats suivants :

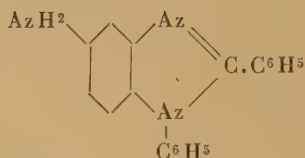
Matière séchée à 105°-110°...	0,2767
Nombre de centimètres cubes de soude.....	17 ^{cc} ,70
Quantité d'acide sulfurique..	0 ^{gr} ,066612

La lessive de soude est la même que dans les dosages précédents. Les résultats, en centièmes, sont donc :

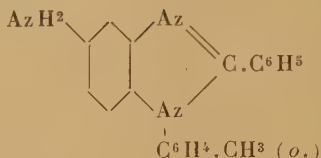
	Calculé pour Trouvé. (C ²⁰ H ¹⁸ Az ⁴)SO ⁴ H ² ,4H ² O.	
H ² O.....	14,96	14,87
SO ⁴ H ²	20,47	20,24

Avant de passer à la deuxième Partie du travail, je réunis dans le Tableau suivant les différentes amido-amidines décrites précédemment :

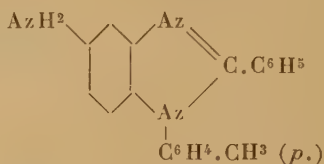
1. La benzényl-*p*.amido-*o*.amido-phénylaniline :
aiguilles ou écailles brillantes
fondant à 191°.



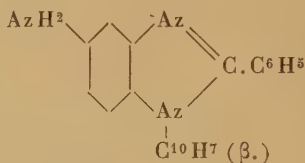
2. La benzényl-*p*.amido-*o*.amido-*o*.tolylaniline :
longues aiguilles minces
fondant à 145°.



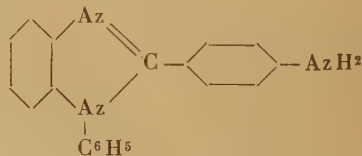
3. La benzényl-*p*.amido-*o*.amido-*p*.tolylaniline :
aiguilles ou écailles brillantes
fondant à 193°.



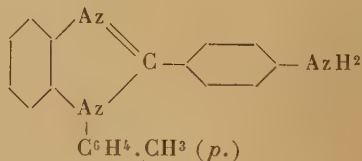
4. La benzényl-*p*.amido-*o*.amido-β.naphtylaniline :
grains cristallins fondant à 195°.



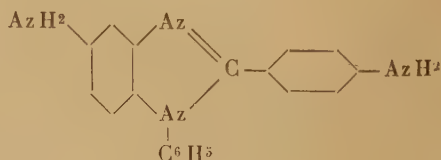
5. La *p*.amidobenzényl-*o*.amido-phénylaniline :
longues aiguilles filiformes
fondant à 198°-199°.



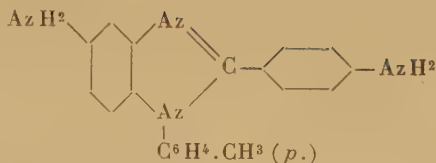
6. La *p*.amidobenzényl-*o*.amido-*p*.tolylaniline :
petites aiguilles brillantes
fondant à 100°-105°,
se solidifiant ensuite,
pour fondre à 187°-188°.



7. La *p*.amidobenzényl-*p*.amido-*o*.amido-phénylaniline :
longues aiguilles rosées
fondant à 270°-272°.



8. La *p*.amidobenzényl-*p*.amido-
o.amido-*p*.tolylaniline :
 fines aiguilles rosées
 fondant à 252°-253°.



SECONDE PARTIE.

MATIÈRES COLORANTES.

CHAPITRE I.

DIAZOTATION ET COPULATION.

On appelle *diazotation* l'opération à l'aide de laquelle on transforme une amine $R.AzH^2$ (R étant un noyau aromatique) en composé diazoïque



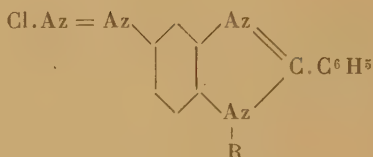
X étant un halogène ou un reste d'acide.

Cette opération s'effectue en général de la façon suivante : le sel de l'amine en solution aqueuse et acide, refroidie par de la glace, est traité par une dissolution aqueuse de nitrite de soude jusqu'à ce que la liqueur colore immédiatement en bleu le papier à l'iodure d'amidon.

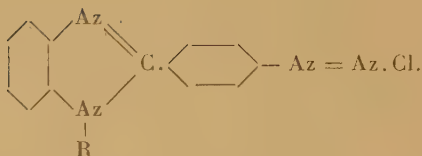
Dans ces conditions, j'ai trouvé que :

1° Toutes les monoamines préparées dans la première Partie exigent la quantité moléculaire de nitrite de soude. La liqueur se colore en jaune et reste limpide. Versée dans une solution alcaline de β -naphtol, elle forme une matière colorante, par suite cette liqueur est une solution de diazoïque. En opérant en présence d'acide

chlorhydrique, on obtient donc les chlorures de diazoïques suivants :

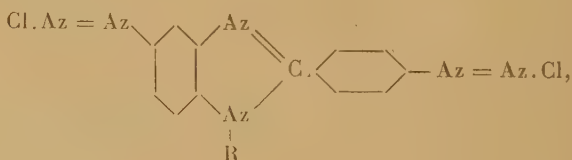


et



2° Les diamines exigent dans les mêmes conditions deux fois la quantité moléculaire de nitrite de soude. La solution se colore assez fortement en jaune et contient bien un dérivé diazoïque puisque, versée dans une solution alcaline de β -naphthol, elle donne naissance à une matière colorante rouge.

Ces diazoïques, vu la quantité nécessaire de nitrite, sont de la forme :



si l'on opère en solution chlorhydrique.

Étant donné que les amines se diazotent, et que les diazoïques versés dans une solution alcaline de β -naphthol donnent une matière colorante, c'est-à-dire se copulent avec le β -naphthol, il s'agissait de doser la quantité de copulant absorbée.

Cette détermination est très importante dans les cas des

diamines, car elle permet de déterminer les conditions nécessaires pour fixer deux molécules de copulant, c'est-à-dire pour conduire à un colorant tétrazoïque. On sait, en effet, que ces conditions ne sont pas toujours les mêmes que pour une matière colorante monoazoïque, et que par exemple, dans le cas de la benzidine, on n'arrive au colorant tétrazoïque qu'en élevant la température du bain de copulation.

Pour faire ce dosage, je me suis servi de β -naphtol, corps facile à avoir suffisamment pur. On fait donc une solution titrée de β -naphtol.

D'autre part, on dissout un poids connu de l'amine dans la quantité convenable d'acide chlorhydrique, et à cette solution refroidie on ajoute une solution de nitrite de soude. Quand la diazotation est finie, on étend à un volume déterminé la solution du diazoïque.

On prend des volumes de la solution de β -naphtol croissant en progression arithmétique de raison égale à 1^{cc}. A ces solutions alcalinisées on ajoute des volumes égaux de la liqueur diazoïque. Il se produit une matière colorante, insoluble dans les cas présents. On filtre et l'on cherche dans la liqueur filtrée l'excès de β -naphtol à l'aide du diazo de xylidine. Il y a formation de matière colorante rouge avec un excès de β -naphtol, et seulement coloration jaune due à l'action de l'alcali sur le diazo s'il y a manque de β -naphtol.

On arrive ainsi à trouver deux termes consécutifs de la progression arithmétique dont l'un donne une coloration rouge (excès de β -naphtol) et l'autre une coloration jaune (manque de β -naphtol). Si la solution de β -naphtol est suffisamment étendue, il suffit alors de faire le même essai avec le terme médian. S'il y a excès de β -naphtol, on le considère comme exact; s'il y a manque, on prend le terme supérieur, et cela avec une erreur de moins d'un demi-centimètre cube de la solution de β -naphtol, solution

que l'on prend suffisamment étendue pour que l'erreur soit négligeable.

Le dosage du copulant étant très important en ce qui concerne les diamines, j'indiquerai avec détail cette détermination :

I. *Dosage de la p.amidobenzényl-p.amido-o.amidophénylaniline.* — On fait usage d'une solution de β -naphtol contenant 1^{gr},440 de réactif (à 95 pour 100 de produit pur) par litre.

On diazote 0^{gr},3005 de base et l'on étend la solution du diazoïque à 200^{ccs}. Chaque essai est fait avec 20^{cc} de cette solution.

1° 20 ^{cc} de diazoïque + 20 ^{cc} de β -naphtol	= manque de β -naphtol,
20 ^{cc} » + 21 ^{cc} »	= excès de β -naphtol,
20 ^{cc} » + 22 ^{cc} »	= excès de β -naphtol;

2° 20^{cc} de diazoïque + 20^{cc},5 de β -naphtol = manque de β -naphtol.

On peut prendre 21^{cc} de β -naphtol comme étant le résultat exact.

Ces 21^{cc} contiennent :

$$\frac{1,44 \times 95 \times 21}{100 \times 1000} = 0^{\text{gr}}, 028828 \text{ de } \beta\text{-naphtol,}$$

ce qui donne pour la solution entière du diazoïque, c'est-à-dire pour

Matière	0,3005
β -naphtol.....	0,28828

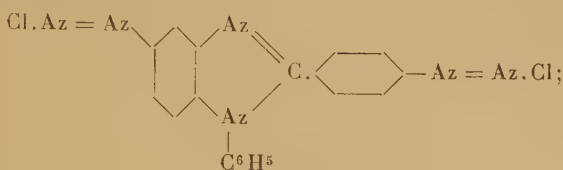
soit, pour une molécule de diamine pesant 300 :

	Calculé
	pour
Trouvé.	2(C ¹⁰ H ⁷ .OH).
283,5	288

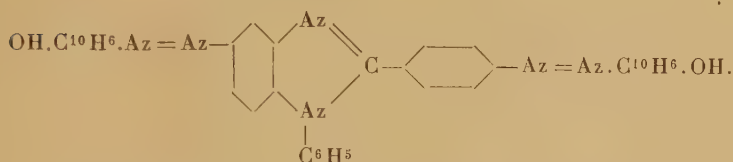
Il résulte de ce dosage :

1° Que la base se diazote complètement à froid, en so-

lution chlorhydrique et se transforme ainsi en un composé de formule



2° Que ce composé diazoïque se combine à la température ordinaire et presque immédiatement, à deux molécules de β -naphtol, c'est-à-dire forme une matière colorante *tétrazoïque*, qui est ici



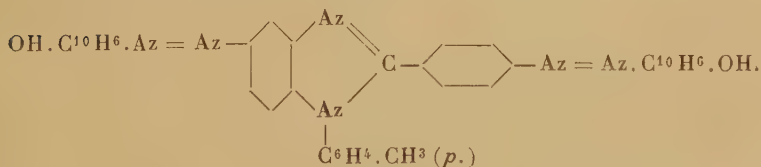
II. *Dosage de la p. amidobenzényl-p. amido-o.amido-p. tolylaniline.* — Ce dosage, effectué comme le précédent, a donné les résultats suivants :

Matière.....	0,3000
β -naphtol	0,2736

soit, pour une molécule de diamine pesant 314 :

	Calculé pour 2 (C ¹⁰ H ⁷ .OH).
Trouvé.	
286,3	288

Il s'est donc formé dans ce dosage une matière colorante *tétrazoïque* de formule



Ces dosages étant faits, je me suis occupé de la préparation proprement dite des matières colorantes, en remplaçant le β -naphthol par des copulants convenables.

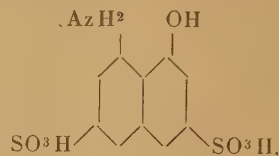
Dans le choix de ces copulants j'ai été guidé par ce fait que je devais obtenir des colorants solubles, c'est-à-dire susceptibles d'être essayés en teinture, et, d'autre part, j'ai été arrêté par la difficulté de me procurer certains copulants qui constituent la propriété exclusive de fabriques de matières colorantes presque toutes étrangères.

Pour ces différentes raisons je me suis arrêté aux copulants suivants :

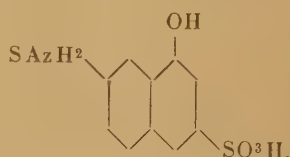
- 1° La 2.oxy-3.6.disulfonaphthaline ou acide R.



- 2° La 1.oxy-8.amido-3.6.disulfonaphtaline ou acide H.

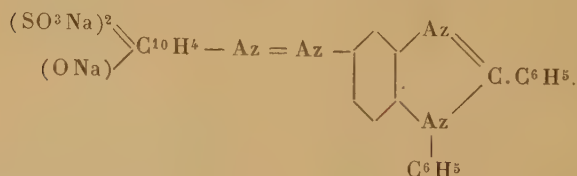


- 3° La 1.oxy-7.amido-3.sulfonaphtalina ou acide amido G.



I. Colorants dérivés de la benzényl-p. amido-o. amido-phénylaniline.

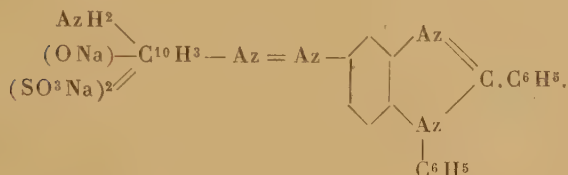
- 1° Avec le sel R, le colorant a pour formule



L'addition du diazoïque à la solution du copulant pro-

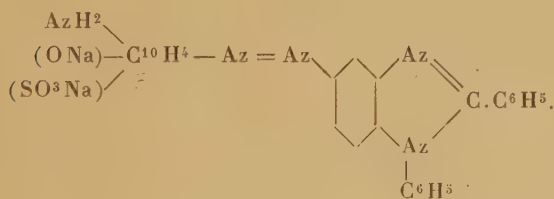
voque la formation d'un précipité rouge qui, dans quelques préparations, s'est transformé en une gelée non filtrable. On purifie la matière colorante filtrée, par dissolution dans l'eau chaude et précipitation au sel. Séchée elle constitue une poudre rouge brun.

2° Avec l'acide H on obtient un colorant de formule



La matière colorante est soluble en violet rouge dans le milieu de copulation; on la précipite au sel et la purifie par des reprises à l'eau chaude et précipitations au sel. Séchée c'est une poudre d'un bleu violet à éclat mordoré.

3° Avec l'acide amido-G :

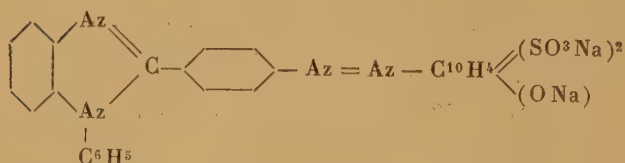


Le colorant est à l'état de précipité brun rougeâtre dans la liqueur de copulation. Purifié comme les précédents, il se présente, après dessiccation, sous forme d'une poudre brun rouge à aspect cristallin.

II. *Colorants dérivés de la benzényl-p.amido-o.amido-p.tolylaniline.* — La préparation de ces matières colorantes est identique à celle des précédentes. Les produits obtenus diffèrent peu.

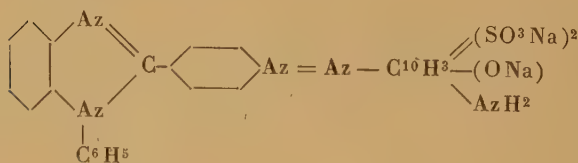
III. *Colorants dérivés de la p. amidobenzényl-o. amido-phénylaniline.* — Les produits préparés sont les suivants :

1° Avec le sel R :



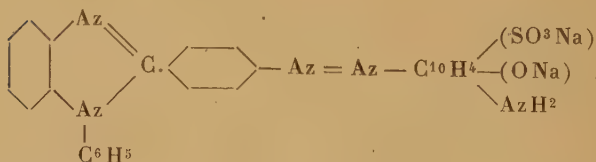
Poudre rouge peu soluble dans l'eau.

2° Avec l'acide H :



Poudre bleu noir à éclat mordoré, assez soluble dans l'eau en violet rouge.

3° Avec l'acide amido-G :

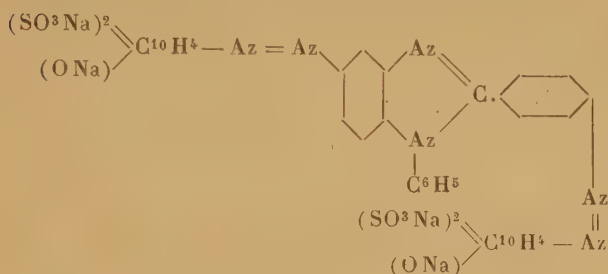


Poudre brun rouge à aspect cristallin, peu soluble.

IV. *Colorants dérivés de la p. amidobenzényl-o. amido-p. tolylaniline.* — Ces colorants diffèrent peu des colorants du groupe III.

V. *Colorants dérivés de la p. amidobenzényl-p. amido-o. amido-phénylaniline.*

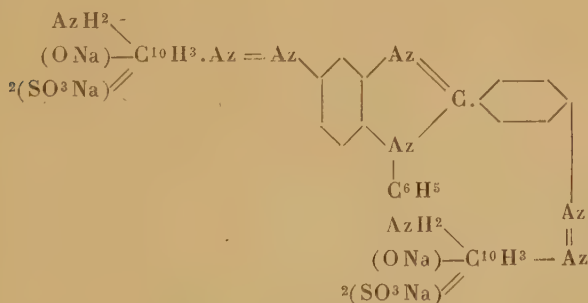
1° Avec le sel R le colorant a pour formule



Lorsqu'on ajoute la solution du diazoïque à la solution alcaline du sulfonaphtol, il ne se fait pas de précipité et le mélange se colore en rouge brun. On attend une douzaine d'heures environ. La liqueur est alors rouge violet et limpide. La matière colorante précipite par addition de sel. On la recueille sur filtre.

Pour la purifier on la redissout dans l'eau chaude et précipite par le sel. On filtre le produit et le sèche à l'étuve. Il constitue une poudre rouge. C'est cette poudre qui sert aux essais de teinture.

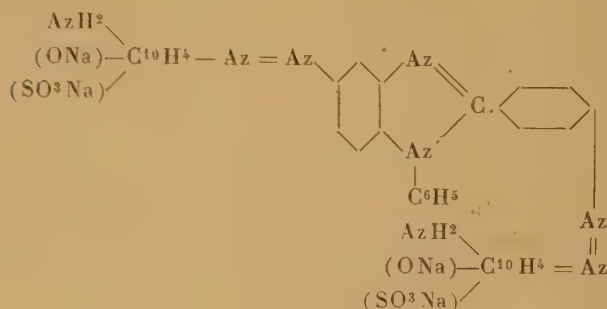
2° Avec l'acide H le colorant est représenté par la formule



Lors du mélange des solutions de diazoïque et de copulant la liqueur se colore fortement en violet bleu, mais sans précipiter. Après dix à douze heures la liqueur restée limpide est précipitée au sel. On purifie par dissolution

dans l'eau et nouvelle précipitation au sel. La précipitation n'est pas tout à fait complète et la liqueur filtrante est colorée en violet. Le précipité séché à l'étuve est une poudre bleu noir à éclat mordoré.

3° Avec l'acide amido-G on obtient le tétrazoïque suivant :



L'addition de la solution du diazoïque à la liqueur alcaline de l'amidonaphtol provoque la formation d'un précipité en flocons bruns. La matière est donc peu soluble. Après un repos d'une dizaine d'heures on complète la précipitation par addition de sel et recueille sur filtre. La liqueur passe incolore.

La matière colorante est purifiée comme les précédentes. Séchée elle constitue une poudre brun rouge.

VI. *Colorants dérivés de la p. amidobenzényl-p. amido-o. amido-p. tolylaniline.* — Ces matières colorantes préparées comme celles de l'homologue inférieur, ont sensiblement la même solubilité que ces dernières, seule la nuance est différente. Nous indiquerons ces différences à propos des essais de teinture. Quant aux formules elles sont analogues aux formules ci-dessus; je ne les écris pas à nouveau.

CHAPITRE II.

TEINTURE.

Dans l'Introduction j'ai indiqué que l'on appelait *colorants substantifs* des colorants qui teignent le coton non mordancé. Cependant, il ne suffit pas de plonger le coton dans la solution aqueuse du colorant pour que celui-ci monte sur le tissu ; il est nécessaire, pour qu'il y ait véritablement teinture, que l'on ajoute à la solution aqueuse différents agents chimiques : il faut opérer en solution alcalinisée par le savon et en présence d'un sel minéral qui, diminuant la solubilité du colorant dans le bain de teinture, facilite sa fixation sur le tissu. Le sel minéral est généralement un sel de sodium.

Les quantités de savon et de sel varient suivant les colorants, et la quantité de couleur, suivant l'intensité à obtenir.

J'ai fait mes teintures de la façon suivante : le coton est introduit dans un bain de teinture, porté à 90°, formé de la matière colorante (2 à 7 pour 100 du tissu) en solution dans l'eau additionnée de savon et de sel marin. La température est portée lentement jusqu'au bouillon. L'opération dure environ une heure. Les échantillons sont alors lavés à l'eau froide, jusqu'à ce qu'ils ne dégorgent plus ; essorés ensuite, puis séchés à la température ordinaire.

Les échantillons de teinture obtenus dans ces conditions montrent :

1° Que les colorants monoazoïques ne teignent pas, ou à peine, c'est-à-dire ne sont pas substantifs ;

2° Que les colorants tétrazoïques montent très bien et donnent des teintures dont la nuance varie avec le colorant et dont l'intensité est comparable à celle des teintures

faites dans les mêmes conditions avec les colorants substantifs du commerce.

Les nuances obtenues sont les suivantes :

Avec les couleurs dérivées du sel R, on obtient des rouges légèrement violacés ;

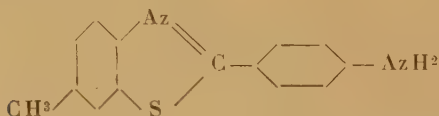
Avec l'acide H, en teintes foncées, on obtient des bleus, et en teintes claires, des bleu violet ;

Avec l'acide amido G, les nuances tirent vers le brun noir, en teintes foncées, et deviennent plus rouges en teintes claires.

En général, les couleurs contenant le groupe *p.* tolyle donnent des nuances plus rougeâtres que celles obtenues avec les colorants dérivés de l'homologue inférieur.

CONCLUSION.

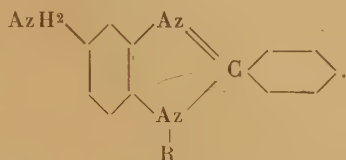
J'ai indiqué, dans l'Introduction, que le but de mon travail était de rechercher comparativement avec les travaux de M. Lellmann, si la substitution du groupe bivalent (= AzR) au soufre bivalent du noyau central de la déhydrothiotoluidine



laisserait aux dérivés amidés la propriété de fournir des matières colorantes azoïques substantives.

Comme dans les travaux et les hypothèses de M. Lellmann et de ses collaborateurs il n'est fait aucune restriction sur la position du groupe AzH² dans le noyau de leurs dérivés amidés, je n'ai pas cru devoir tout d'abord m'occuper de cette position, et je me suis adressé, pour obtenir des amido-amidines, aux matières premières les

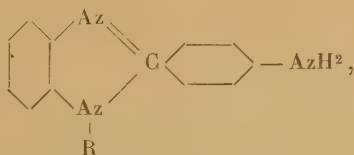
plus faciles à obtenir, soit au chlorodinitrobenzène (1.2.4), aux amines aromatiques et au chlorure de benzoyle. Les amido-amidines préparées ainsi présentent la formule générale



Ces bases, diazotées et copulées, donnent bien des matières colorantes, mais ces couleurs n'ont aucune affinité pour le coton non mordancé.

A quelle cause attribuer cette différence entre les azoïques de déhydrothiotoluidine et les nouveaux colorants : au changement de position du groupe AzH^2 ? ou à la substitution du groupe $(-\text{AzHR})$ au soufre ?

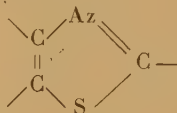
Pour résoudre la question, j'ai préparé des isomères des amido-amidines précédentes, isomères possédant le groupe AzH^2 dans la même position que la déhydrothiotoluidine. A cet effet, j'ai remplacé le chlorodinitrobenzène par le bromonitrobenzène et le chlorure de benzoyle par son dérivé paranitré. Dans ces conditions, les amido-amidines obtenues ont pour formule générale



qui, cette fois, ne diffère de celle de la déhydrothiotoluidine que par la substitution du groupe $(=\text{AzR})$ à l'atome de soufre. Or, ces bases diazotées et copulées conduisent à des matières colorantes azoïques qui, tout comme celles

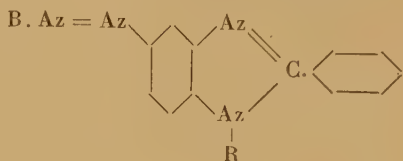
préparées avec les bases isomériques, ne présentent aucun pouvoir colorant substantif.

De ces faits on peut conclure que la substitution dans le groupement à cinq membres

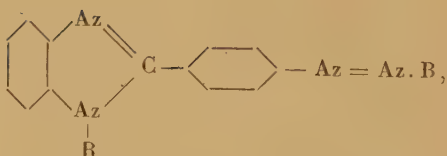


de la déhydrothiitoluidine, du reste bivalent ($= \text{AzR}$) à l'atome de soufre bivalent, a pour effet de détruire le pouvoir colorant substantif des couleurs azoïques obtenues, contrairement à ce qui a lieu quand on remplace le même atome de soufre soit par de l'oxygène bivalent soit par le reste bivalent ($= \text{AzH}$).

Ainsi donc les couleurs azoïques du genre



et



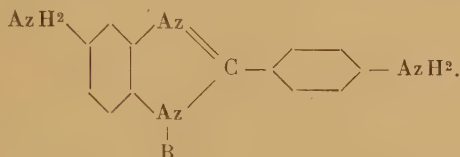
où R est un radical aromatique (phényle, tolyle) et B un copulant quelconque, ne sont pas substantives.

Il restait à vérifier si le pouvoir colorant substantif existe dans les colorants azoïques de même structure moléculaire, mais contenant deux groupes ($-\text{Az}=\text{Az}-$), comme c'est le cas pour les colorants de benzidine.

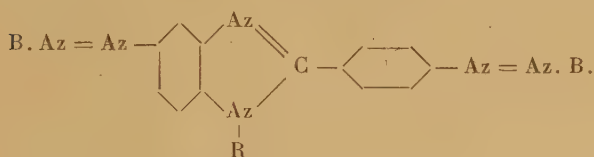
Pour préparer les diamines nécessaires, j'ai combiné es de ux modes de préparation indiqués pour les mono-

amido-amidines : j'ai employé le chlorodinitrobenzène, les amines aromatiques et le chlorure de benzoyle para-nitré.

Les diamido-amidines obtenues sont de la forme

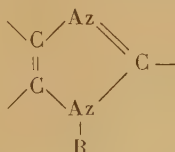


Dans ces bases j'ai établi que les deux AzH^2 se diazotent simultanément, et que les dérivés diazoïques se combinent à deux molécules d'un copulant quelconque B, pour donner des colorants tétrazoïques de formule générale



Ces colorants tétrazoïques teignent le coton non mordancé.

Ainsi donc, la présence du groupement en cinq



n'est pas suffisante pour que les colorants monoazoïques soient substantifs : le pouvoir colorant substantif n'apparaît que chez les colorants tétrazoïques, c'est-à-dire que, le groupement en cinq n'étant plus suffisant, la présence de deux groupes ($-\text{Az}=\text{Az}-$) devient nécessaire.

Enfin, cette deuxième condition est-elle suffisante à

son tour? En d'autres termes, le pouvoir colorant substantif varie-t-il avec les positions des groupes ($— Az = Az —$) dans la molécule, et devient-il nul pour une position déterminée de ces groupes?

Telle est la question que je vais chercher à résoudre maintenant.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 mars 1898,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 mars 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 mars 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 8 mars 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

